

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: 89101618.0

⑥ Int. Cl. 4: **C11D 3/37**

⑳ Anmeldetag: 31.01.89

③ Priorität: 06.02.88 DE 3803630

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.08.89 Patentblatt 89/33

⑧ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR IT LI NL

⑦ Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien

Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

⑦ Erfinder: Jacobs, Jochen, Dr.

Am Acker 20
D-5600 Wuppertal 1(DE)

Erfinder: Weber, Rudolf
Am Nettesfeld 51

D-4000 Düsseldorf 13(DE)

Erfinder: Pochandke, Winfried

Hegelstrasse 19

D-4019 Monheim 2(DE)

⑤ **Waschmittelzusatz**

⑥ Ein Waschmittelzusatz mit einem Gehalt an wenigstens teilweise wasserlöslichen Polymerbestandteilen auf Basis von N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylimidazol oder N-Vinylloxazolidon in Kombination mit wasserlöslichen oder wasserunlöslichen kationischen Verbindung hat eine verfärbungsinhibierende Wirkung und ist auch im Kontakt mit alkalischen Waschmittelbestandteilen geruchsneutral. Die Unempfindlichkeit eines derartigen Zusatzes gegenüber stark alkalischen Waschmittelbestandteilen läßt sich noch steigern, wenn man dem Zusatz Polymerbestandteile mit sauren Gruppen oder Zinkricinoleate beifügt.

EP 0 327 927 A2

BEST AVAILABLE COPY

Waschmittelzusatz

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Waschmittelzusatz, der der Farbstoff- und Aufhellerübertragung von farbigen bzw. aufgehellten Textilien auf weiße oder farbige bzw. nichtaufgehellte Textilien während des gemeinsamen Waschens entgegenwirkt.

Die Übertragung von Farbstoffen, zu der im folgenden auch die Aufheller gezählt werden, bei der gemeinsamen Wäsche von farbigen und weißen bzw. hellfarbigen Textilien, ist ein seit langem bekanntes Problem, für das es bereits einige Lösungsvorschläge gibt, die aber alle nicht voll befriedigen können, weil sie gegenüber einer Reihe von Farbstoffen bzw. Textilien nur eine geringe Wirkung aufweisen, oder sie wirken der Übertragung von entweder nur dem Farbstoff oder nur dem Aufheller entgegen. Aus der DE-AS 22 32 353 ist ein Waschmittel bekannt, dessen verfärbungsinhibierender Zusatz Polymerbestandteile auf Basis von Polyvinylpyrrolidon sind. Die DE-OS 29 16 656 beschreibt Waschmittel mit einem Zusatz an kationischen Alkylpyridiniumsalzen zur Verhinderung der Übertragung optischer Aufheller von aufhellerhaltigen Wäschestücken auf aufhellerfreie Wäschestücke während des Waschens. Aus der DE-AS 12 24 698 ist bekannt, daß man durch eine Behandlung von Textilien, die durch Aufhellerübertragung eine Farbtonverschiebung erfahren haben, mit Lösungen von tertiären oder quartären organischen Stickstoffbasen oder deren Salzen eine Farbtonregenerierung bewirken kann. Gegenstand der DE-OS 35 19 012 sind Waschmittel mit einem Gehalt an Polymerbestandteilen auf Basis von Polyvinylpyrrolidon und wasserlöslichen kationischen Verbindungen sowie sonstigen üblichen Waschmittelbestandteilen. Hinsichtlich ihrer verfärbungsinhibierenden Wirkung sind diese Waschmittel sehr wertvoll. Allerdings neigen die verfärbungsinhibierenden Wirkstoffe dieser Waschmittel vor allem in Kombination mit den übrigen Waschmittelbestandteilen zur Ausbildung unangenehmer Gerüche, wodurch deren universelle Verwendung beeinträchtigt wird. Dies gilt auch für die ebenfalls als verfärbungsinhibierend bekannten Wirkstoffe Polyvinylimidazol (DE-OS 28 14 287) und Polyvinylloxazolidon (DE-OS 28 14 329).

Es wurde nun gefunden, daß ein Waschmittelzusatz mit einem Gehalt an wenigstens teilweise wasserlöslichen Polymerbestandteilen auf Basis von N-Vinylpyrrolidon und/oder N-Vinylimidazol und/oder N-Vinylloxazolidon und/oder wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen kationischen Verbindungen eine deutliche Verbesserung des beschriebenen Geruchsbildungsproblems bewirkt. Derartige Waschmittelzusätze neigen auch in Verbindung mit üblichen Waschmittelbestandteilen deutlich weniger zur Ausbildung unangenehmer Gerüche als es die Waschmittel nach der Lehre der DE-OS 35 19 012 tun. Obwohl schon die separate Zubereitungsform in Form eines Waschmittelzusatzes der als Verfärbungsinhibitoren für sich und auch in Kombination bekannten Wirkstoffe schon eine deutliche Verminderung des Geruchproblems bewirkt, läßt sich das Geruchproblem noch weiter vermindern, wenn der Waschmittelzusatz die an sich zur Beseitigung von unangenehmen Gerüchen bekannten Zinksalze der Ricinolsäure (vgl. Fette, Seifen, Anstrichmittel 75, 1973, Seite 647 ff) enthält. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Waschmittelzusatz teilchenförmig, vorzugsweise als Granulat vor. Zweckmäßigerweise stellt man die Teilchengrößenverteilung etwa auf die Teilchengrößenverteilung des Waschmittels, dem dieser Zusatz zugefügt werden soll, ein, wodurch sich bei Lagerung Transport und Handhabung Entmischungserscheinungen vermeiden lassen.

Eine weitere Verringerung des Geruchproblems kann man erzielen, wenn der Waschmittelzusatz zusätzlich einen Säuregruppen enthaltenden Polymerbestandteil enthält. Der Zusatz eines Säuregruppen enthaltenden Polymerbestandteils bewirkt für sich allein, d.h. auch ohne die gleichzeitige Anwesenheit von Zinksalzen der Ricinolsäure bereits eine Verringerung des Geruchproblems; die gemeinsame Verwendung von Zinksalzen der Ricinolsäure und Säuregruppen enthaltender Polymerbestandteile bewirkt dagegen eine überraschend stärkere Verringerung des Geruchproblems, als es nach der Summe der einzelnen zur Geruchsverbesserung eingesetzten Wirkstoffe zu erwarten gewesen wäre. Der Säuregruppen enthaltende Polymerbestandteil ist besonders wirksam, wenn er an der Oberfläche des teilchenförmigen Waschmittelzusatzes angereichert vorliegt, insbesondere wenn er die Oberfläche des Waschmittelzusatzes wenigstens teilweise bedeckt. Der Säuregruppen enthaltende Polymerbestandteil ist vorzugsweise Polyacrylsäure oder ein Polyacrylsäure enthaltendes Copolymerisat. Ein derartiger Polymerbestandteil ist beispielsweise das zum Schlichten von vollsynthetischen Fasern bekannt Produkt auf Acrylsäurebasis "Schlichte S"^(R) der Firma Badische Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen, Bundesrepublik Deutschland. Geeignete Copolymerisate auf Basis von Polyacrylsäure erhält man durch Copolymerisation, beispielsweise mit Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, wobei die Copolymerisate auch teilweise verestert sein oder in Salzform vorliegen können. Wesentlich ist für geeignete Copolymerisate, daß sie noch freie Säuregruppen enthalten und zweckmäßigerweise filmbildend und wasserlöslich sind.

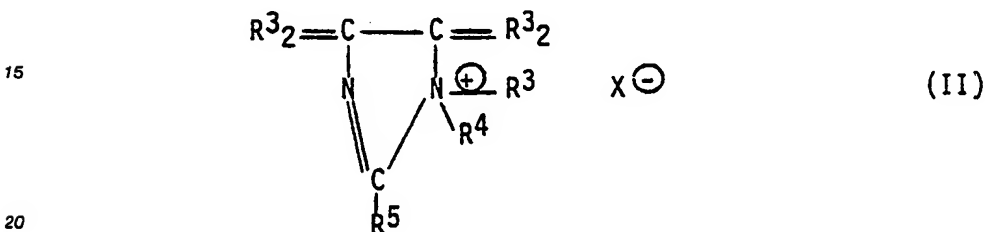
Erfindungsgemäße Waschmittelzusätze enthalten gegebenenfalls 0,1 bis 2 Gew.-% von Zinksalzen der Ricinolsäure und gegebenenfalls 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% Säuregruppen enthalten-

der Polymerbestandteile.

Die als verfärbungsinhibierender Wirkstoff in dem erfindungsgemäßen Waschmittelzusatz enthaltenen kationischen Verbindung können wasserlöslich oder wasserunlöslich sein. Als wasserlösliche kationische Verbindungen kommen quartäre Ammoniumverbindungen entweder a) der Formel I

$$5 \quad R^1_m R^2_n N^+ X^- \quad (I)$$

in der R¹ eine Alkyl- oder Alkenyl- oder Acyloxyethyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen oder eine Benzylgruppe ist, R² eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, mit der Maßgabe, daß wenn R¹ 8 bis 12 Kohlenstoffatome hat, m = 1 oder 2 ist und n = 3 oder 2 ist und wenn R¹ 14 bis 20 Kohlenstoffatome hat, m = 1 und n = 3 ist und X⁻ ein Anion ist, das die Elektroneutralität der quartären Ammoniumverbindung herstellt oder



in der R³ Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, R⁴ eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen oder eine Alkyl- oder Alkenylamidoethylgruppe mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkyl- oder Alkenylgruppe und R⁵ eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und X die obengenannte Bedeutung hat, oder

c) ein C₁₀- bis C₁₈-Alkylpyridiniumsalz

infrage.

Als wasserunlösliche quartären Ammoniumverbindungen kommen die als Textilschweichmacher bekannten Verbindungen vom Typ der quartären von Ammoniak oder Imidazolin abgeleiteten Ammoniumverbindungen infrage. Dies sind vor allem Verbindungen mit zwei langkettigen, vorzugsweise gesättigten aliphatischen Resten mit je 14 bis 26, insbesondere im wesentlichen 16 bis 20 Kohlenstoffatomen und wenigstens einem quartären Stickstoffatom im Molekül. Die langkettigen aliphatischen Reste können geradkettig oder verzweigt sein und dementsprechend von Fettsäuren, bzw. von Fettaminen, Guerbetaminen oder aus den Reduktion von Nitroparaffinen erhältlichen Alkylaminen abstammen. Bei diesen quartären Ammoniumverbindungen handelt es sich insbesondere um Derivate des Ammoniaks, d.h. um die durch Alkylierung von langkettigen sekundären Aminen erhältlichen quartären Salze, wie z.B. die Verbindungen Distearyl dimethylammoniumchlorid bzw. Ditalgalkyldimethylammoniumchlorid oder -methosulfat. Andere geeignete quartäre Ammoniumverbindungen sind die durch Umsetzung von 1 Mol eines Aminoalkylethylendiamins oder Hydroxyalkylethylendiamin mit 2 Mol einer langkettigen C₁₂-bis C₂₆-Fettsäure oder der Ester erhältlichen Imidazolinverbindungen, die anschließend durch Alkylierung in die quartären Imidazoliumverbindungen übergeführt werden. In allen diesen quartären Ammoniumverbindungen besteht das Anion im allgemeinen aus dem Säurerest, der aus dem bei der Quarternierung verwendeten Alkylierungsmittel entstanden ist. Beispielsweise kommt als Anion daher wie auch bei den wasserlöslichen quartären Ammoniumverbindungen Chlorid, Bromid, Methylsulfat, Ethylsulfat, Methan-, Ethan oder Toluolsulfonat in Betracht. Beispiele für geeignete wasserlösliche quartäre Ammoniumverbindungen sind Dioctyldimethylammoniumchlorid, Octyldodecyldimethylammoniumchlorid, Hexadecyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Methylitalgalkylhydroxypropylammoniumchlorid, Talgalkyltrimethylammoniumchlorid, Octadecyldimethylammoniumhydrogensulfat. Die Alkylgruppe des ebenfalls als wasserlösliche kationische Verbindung einsetzbaren Alkylpyridiniumsalze enthält 10 bis 18, insbesondere 12 bis 16 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe. Geeignete Anionen sind beispielsweise das Chlorid- oder das Hydrogensulfatanion.

Der Polymerbestandteil auf Basis von N-Vinylpyrrolidon kann ein Homopolymer aus N-Vinylpyrrolidon oder ein Copolymer von N-Vinylpyrrolidon mit einem Molgewicht im Bereich von etwa 10.000 bis etwa 1.000.000 sein. Besonders geeignete Homopolymere haben ein Molgewicht von etwa 15.000 bis etwa 700.000. In Copolymeren, die für die erfindungsgemäßen Waschmittelzusätze geeignet sind, beträgt der Anteil an N-Vinylpyrrolidon wenigstens etwa 50 % des Copolymeren. Geeignete Comonomere sind beispielsweise Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid. Das bevorzugte Molgewicht von geeignetem Copolymeren liegt im Bereich von etwa 20.000 bis etwa 200.000. Die für den Polymerbestandteil auf Basis von N-

Vinylpyrrolidon gemachten Angaben gelten sinngemäß auch für Polymerbestandteile auf Basis von N-Vinylimidazol und N-Vinylloxazolidon.

In besonders bevorzugten Waschmittelzusätzen liegt der wasserlösliche Polymerbestandteil auf Basis von Polyvinylpyrrolidon in großem Überschuß gegenüber der kationischen Verbindung vor; Waschmittelzusätze mit einem wasserlöslichen Polymerbestandteil auf Basis von Polyvinylpyrrolidon und kationischen Verbindungen in einem Gewichtsverhältnis von 10 : 1 bis 50 : 1, insbesondere im Gewichtsverhältnis von 30 : 1 bis 40 : 1 sind besonders bevorzugt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Waschmittelszusatzes, wie er zuvor beschrieben wurde. Dieses Verfahren umfaßt, daß man ein Gemisch des wasserlöslichen Polymerbestandteils auf Basis von Polyvinylpyrrolidon und der kationischen Verbindung sowie ggf. des Zinksalzes der Ricinolsäure unter Zusatz von Wasser in einem Mischaggregat innig vermischt, wobei sich vorzugsweise ein Granulat ausbildet, anschließend das erhaltene Gemisch mit ggf. erhitzter Luft zu einem rieselfähigen Produkt trocknet, das man ggf. in der Wirbelschicht mit einer Lösung des Säuregruppen enthaltenden Polymerbestandteils durch Aufsprühen versetzt und ggf. erneut mit ggf. erhitzter Luft trocknet. Durch geeignete Einstellung der Misch- bzw. Granulierbedingungen kann man erreichen, daß der Waschmittelzusatz gemäß der vorliegenden Erfindung eine Teilchengrößenverteilung aufweist, die in etwa der Teilchengrößenverteilung des Waschmittels entspricht, dem der Waschmittelzusatz zugesetzt werden soll. Das Mischaggregat, das zur Mischung der verfärbungsinhibierenden Wirkstoffe und ggf. der geruchsverbessernden Zusatzstoffe verwendet wird, ist beispielsweise ein Wirbelschichtmischer oder vorzugsweise ein Mischgranulator, in dem sich die Bildung des ggf. teilchenförmigen Waschmittelzusatzes gemäß der Erfindung vollzieht. Verwendet man als geruchsverbessernden Zusatz eine Säuregruppen enthaltenden Polymerbestandteil, und setzt diesen in Form einer wäßrigen Lösung den erfindungsgemäßen Waschmittelzusatz zu, ist es zweckmäßig, daß man das im Waschmittelzusatz enthaltende Wasser nach dem Mischen im Mischaggregat und/oder nach dem Aufsprühen der Lösung des Säuregruppen enthaltenden Polymerbestandteils durch Einblasen von ggf. bis auf 80 °C erhitzter Luft bis auf einen Restwassergehalt von maximal 15 Gew.-%, bezogen auf den Waschmittelzusatz, entfernt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Waschmittel, das einen erfindungsgemäßen Waschmittelzusatz enthält. Waschmittel, die hinsichtlich ihrer verfärbungsinhibierenden Wirkung und ihrer Freiheit von störenden Gerüchen optimale Eigenschaften haben, enthalten vorzugsweise 0,5 bis 10, insbesondere 1 bis 5 Gew.-% der oben beschriebenen Waschmittelzusätze. Derartige Waschmittel weisen nicht nur ausgezeichnete verfärbungsinhibierende Wirkungen auf, sondern sie lassen sich auch mit üblichen Duftstoffen einer gewünschten Dufrichtung parfümieren.

Beispiele

Beispiel 1

In einem 130 l - Pflugscharmischer (Fa. Lödige, Paderbon, Bundesrepublik Deutschland) wurden 24,95 kg Polyvinylpyrrolidon, Molgewicht ca. 40 000, und 1,45 kg Methyl-1-talgalkylamidoethyl-2-talgalkylimidazoliummethosulfat auf Trägerkieselsäure (65 Gew.-% Imidazoliumverbindung, 28 Gew.-% Kieselsäure, 7 Gew.-% nichtionisches Tensid, "Rewoquat 1806"^(R) Fa. Rewo, Steinau, Bundesrepublik Deutschland) 5 Minuten lang bei laufendem Mischer und Messerkränzen homogenisiert. Anschließend wurden bei weiter laufendem Mischer 4,67 kg Wasser aufgesprüht. Das resultierende feinteilige feuchte Granulat wurde dann in der Wirbelschicht mit 70 °C heißer Luft auf einen Wassergehalt von ca. 8 Gew.-% getrocknet.

Anschließend wurde das trockene Granulat in der Wirbelschicht innerhalb von 18 Minuten bei einer Lufttemperatur von 70 °C mit soviel einer wäßrigen, 20 gew.-%igen Lösung einer niedermolekularen Polyacrylsäure ("Schlichte S"^(R), Fa. BASF, Ludwigshafen, Bundesrepublik Deutschland) besprüht, daß das Granulat ca. 3 Gew.-% Polyacrylsäure enthielt. Der so erhaltene erfindungsgemäße Waschmittelzusatz wog 440 g pro l und enthielt ca. 12 Gew.-% Wasser.

Beispiel 2

In einem Wirbelschichtmischer wurde ein Gemisch aus 63,4 Gew.-% des Polyvinylpyrrolidons aus Beispiel 1, 3,73 Gew.-% des Imidazoliumsalz/Kieselsäure/nichtionisches Tensid-Gemisches von Beispiel 1

und 32,8 Gew.-% Wasser bei 70 °C innerhalb von 10 Minuten granuliert. Das ca. 9,3 Gew.-% Wasser enthaltende Granulat wurde dann mit 2 Gew.-% Polyacrylsäure (als 20 gew.-%ige Lösung) wie in Beispiel 1 besprüht.

5

Beispiel 3

In einem Wirbelmischer wurde bei 20 °C innerhalb von 60 Minuten ein Gemisch aus 61,28 Gew.-% des Polyvinylpyrrolidons aus Beispiel 1, 3,60 Gew.-% des Imidazoliniumsalz/Kieselsäure/nichtionisches Tensid-Gemisches von Beispiel 1, 0,92 Gew.-% eines Zinricinoleats mit geringen Anteilen Talkum ("Grilloclin P 176"®), Fa. Grillo, Duisburg, Bundesrepublik Deutschland) und 34,2 Gew.-% Wasser granuliert. Anschließend wurde auf einen Wassergehalt von 3,7 Gew.-% getrocknet und mit 2 Gew.-% Polyacrylsäure, wie in den Beispielen 1 und 2 beschrieben, besprüht.

15

Beispiel 4

Versetzte man pulverförmige Waschmittel mit einem Gehalt an 20 bis 50 Gew.-% alkalischen Builderbestandteilen mit 0,5 bis 8,5 Gew.-% der Produkte aus den Beispielen 1 bis 3, stellte man auch nach längerer Lagerung auch bei erhöhter Temperatur keine Bildung unangenehmer Gerüche fest. Das gleiche gilt für die Lagerung der erfindungsgemäßen Waschzusätze selbst. Ähnliche Ergebnisse erhielt man, wenn man als kationische Verbindung wasserunlösliches Distearyltrimethylammoniumchlorid, wasserlösliches C₁₄-Alkylpyridiniumchlorid oder wasserlösliches Cetyltrimethylammoniumbromid einsetzte.

25

Vergleichsbeispiel

Setzte man den Waschmitteln von Beispiel 4 mengengleich Polyvinylpyrrolidon und kationische Verbindungen ohne die erfindungsgemäßen Aufbereitungsmaßnahmen zu, bildeten sich bei Lagerung nach kurzer Zeit unangenehme Gerüche, die man als "dumpf" und "aminisch" bezeichnen kann aus. Die verfärbungsinhibierende Wirkung der Waschmittels von Beispiel 4 und des Vergleichsbeispiels war vergleichbar gut.

Hinsichtlich der Geruchsverbesserung vergleichbare Ergebnisse erhielt man, wenn man statt Polyvinylpyrrolidon Polymerbestandteile auf Basis von N-Vinylimidazol und N-Vinyloxazolidon einsetzte. Die Waschkraft aller Waschmittel wies keine signifikanten Unterschiede auf.

35

Ansprüche

1. Waschmittelzusatz, gekennzeichnet durch einen Gehalt an wenigstens teilweise wasserlöslichen Polymerbestandteilen auf Basis von N-Vinylpyrrolidon und/oder N-Vinylimidazol und/oder N-Vinyloxazolidon und/oder wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen kationischen Verbindungen.
2. Waschmittelzusatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er teilchenförmig, vorzugsweise als Granulat, vorliegt.
3. Waschmittelzusatz nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich einen Säuregruppen enthaltenden Polymerbestandteil enthält.
4. Waschmittelzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Säuregruppen enthaltende Polymerbestandteil an der Oberfläche des teilchenförmigen Waschmittelzusatzes angereichert vorliegt, vorzugsweise die Oberfläche wenigstens teilweise bedeckt.
5. Waschmittelzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Säuregruppen enthaltende Polymerbestandteil Polyacrylsäure oder ein Polyacrylsäure enthaltendes Co-Polymerisat ist.
6. Waschmittelzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%, des Säuregruppen enthaltenden Polymerbestandteils enthält.
7. Waschmittelzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich ein Zinksalz der Ricinolsäure enthält.

55

8. Waschmittelzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er
(i) den wasserlöslichen Polymerbestandteil auf Basis von N-Vinylpyrrolidon und

(ii) die kationische Verbindung

in einem Gew.-Verhältnis von (i) : (ii) = 10 : 1 bis 50 : 1, vorzugsweise von 30 : 1 bis 40 : 1 enthält.

9. Verfahren zur Herstellung eines Waschmittelzusatzes nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch des wasserlöslichen Polymerbestandteils auf Basis von N-Vinylpyrrolidon und der kationischen Verbindung sowie ggf. des Zinksalzes der Ricinolsäure unter Zusatz von Wasser in einem Mischaggregat innig vermischt, wobei sich vorzugsweise ein Granulat ausbildet, das erhaltene Gemisch mit ggf. erhitzter Luft zu einem rieselfähigen Produkt trocknet, das man ggf. in der Wirbelschicht mit einer Lösung des Säuregruppen enthaltenden Polymerbestandteils durch Aufsprühen versetzt und ggf. erneut mit ggf. erhitzter Luft trocknet.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Mischaggregat einem Wirbelschicht-Mischer oder vorzugsweise einem Mischgranulator verwendet.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das im Waschmittelzusatz enthaltene Wasser nach dem Mischen im Mischaggregat und/oder nach dem ggf. erfolgten Aufsprühen der Lösung des Säuregruppen enthaltenden Polymerbestandteils durch Einblasen von ggf. bis auf 80 ° C erhitzter Luft bis auf einen Restwassergehalt von maximal 15 Gew.-% entfernt.

12. Waschmittel, gekennzeichnet durch einen Zusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 8, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 10, insbesondere in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%.

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 89101618.0

51 Int. Cl.⁵: **C11D 3/37**

22 Anmeldetag: 31.01.89

30 Priorität: 06.02.88 DE 3803630

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.08.89 Patentblatt 89/33

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR IT LI NL

68 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 19.09.90 Patentblatt 90/38

71 Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

72 Erfinder: Jacobs, Jochen, Dr.
Am Acker 20
D-5600 Wuppertal 1(DE)
Erfinder: Weber, Rudolf
Am Nettchesfeld 51
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: Pochandke, Winfried
Hegelstrasse 19
D-4019 Monheim 2(DE)

54 Waschmittelzusatz.

57 Ein Waschmittelzusatz mit einem Gehalt an wenigstens teilweise wasserlöslichen Polymerbestandteilen auf Basis von N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylimidazol oder N-Vinylloxazolidon in Kombination mit wasserlöslichen oder wasserunlöslichen kationischen Verbindung hat eine verfärbungsinhibierende Wirkung und ist auch im Kontakt mit alkalischen Waschmittelbestandteilen geruchsneutral. Die Unempfindlichkeit eines derartigen Zusatzes gegenüber stark alkalischen Waschmittelbestandteilen läßt sich noch steigern, wenn man dem Zusatz Polymerbestandteile mit sauren Gruppen oder Zinkricinoleate beifügt.

EP 0 327 927 A3



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
D,X	EP-A-203486 (HENKEL) * Spalte 5, Zeile 24 - Spalte 6, Zeile 12; Anspruch 1 *	1-3, 5, 6, 8, 12	C11D3/37
X	DE-A-114606 (W. MAURER KG) * Anspruch 1 *	1	
X	FR-A-2263298 (BASF) * Ansprüche 1, 2 *	1	
P,X	EP-A-265257 (UNILEVER) * Seite 5, Zeilen 13 - 14; Ansprüche 1-6 *	1-3, 5, 6	
			RECHERCHIERTESACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16 JULI 1990	Prüfer PFANNENSTEIN H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.